

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 812 894 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(51) Int. Cl.⁶: C09J 183/04, C08G 77/22

(21) Anmeldenummer: 97109169.9

(22) Anmeldetag: 06.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 13.06.1996 DE 19623501

(71) Anmelder:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)

(72) Erfinder:

- Popall, Michael, Dr. rer. nat.
97072 Würzburg (DE)
- Schulz, Jochen, Dr. rer. nat.
97209 Veitshöchheim (DE)
- Olsowski, Birke-E.
97209 Veitshöchheim (DE)

(54) **Elektrisch isolierender Klebstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen**

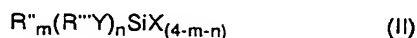
(57) Die Erfindung betrifft einen elektrisch isolierenden Klebstoff, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen. Der erfindungsgemäße Klebstoff ist erhältlich durch (hydrolytische) Kondensation von

a) 1 bis 10 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden bedeuten;

b) 20 bis 94 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der die Reste R'', R''' und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R'' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,

R''' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylarylen, Arylalkylen, Alkenylarylen oder Arylalkenylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-

Gruppen unterbrochen sind,

X = Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff oder Alkyl;

Y = ein Rest mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen,

m = 0, 1, 2 oder 3,

n = 1, 2 oder 3, mit m+n = 1, 2 oder 3,

und

c) 5 bis 30 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste R'' und X gleich oder verschieden sind und die oben genannte Bedeutung haben, mit p = 1, 2 oder 3.

Best Available Copy

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrisch isolierenden Klebstoff, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen.

5 Zum Verkleben von anorganischen Materialien (Substraten) mit gleichen bzw. organischen Substraten sind zwar eine Vielzahl organischer Klebstoffe bekannt, Basis zur Anbindung an das organische Material ist hier allerdings lediglich das physikalische "Druckknopf-Prinzip". Außerdem werden auch Alkoxysilane als Haftvermittler/Klebstoff verwendet, welche über Silanol-Gruppen an die oxidische Oberfläche des anorganischen Substrates anbinden. Nachteilig ist hier, daß bei Verwendung von Primer und Kleber aufwendige Mehrschichttechnologie erforderlich ist, bzw. bei Verwendung
10 nur des Haftvermittlers Ausgasen des entstehenden Alkohols unter Streißbedingungen der zu verbindenden Substrate zu erwarten ist.

Aufgabe der Erfindung war es, lagerstabile und elektrisch isolierenden Klebstoffe zur Verfügung zu stellen, die zur Herstellung elektrisch Isolierender Verklebungen eingesetzt werden können. D.h. die verklebten Substrate sollen elektrisch isoliert sein. Der Klebstoff soll insbesondere eine hervorragende Anbindung an anorganische Substratmaterialien ermöglichen, d.h. er soll auf anorganischen Substratmaterialien hervorragend haften, und er soll einfach und schnell anzuwenden sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine organisch modifiziertes Kieselsäurepolykondensat, welches erhältlich ist durch (hydrolytische) Kondensation von

20 a) 1 bis 10 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden bedeuten;
25

b) 20 bis 94 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel II,



30 in der die Reste R'', R''' und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- R'' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,
35 R''' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylarylen, Arylalkylen, Alkenylarylen oder Arylalkenylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,
X = Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff oder Alkyl;
Y = ein Rest mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen,
m = 0, 1, 2 oder 3,
40 n = 1, 2 oder 3, mit m+n = 1, 2 oder 3,

und

45 c) 5 bis 30 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste R'' und X gleich oder verschieden sind und die oben genannte Bedeutung haben, mit p = 1, 2 oder 3.
50

Bevorzugt ist es, wenn der Anteil der Komponente a) der allgemeinen Formel I zwischen 2 und 6 mol-%, der Anteil der Komponente b) der allgemeinen Formel II zwischen 69 und 83 mol-% und der Anteil der Komponente c) der allgemeinen Formel III zwischen 15 und 25 mol-% liegt.

Die Alkyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-

Butenyl.

Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_4H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

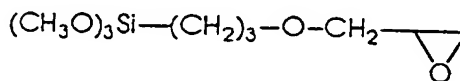
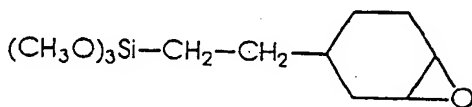
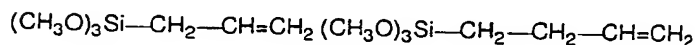
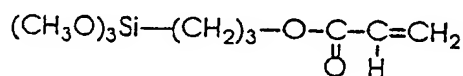
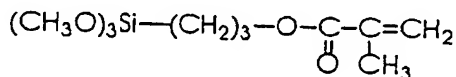
Die Silane der allgemeinen Formel I, II und III sind über die Reste R und X hydrolysierbar und kondensierbar. Über diese hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während im Rest Y der allgemeinen Formel II enthaltene polymerisierbare Gruppen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisieren.

Silane der allgemeinen Formel I weisen nur hydrolysierbare Reste auf und üben somit die Funktion eines anorganischen Netzwerkbildners aus. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel I SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, wobei $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) bevorzugt ist.

Silane der allgemeinen Formel II weisen polymerisierbare Reste Y auf und üben damit die Funktion eines organischen Netzwerkbildners aus. Bevorzugt ist es, wenn die Komponente b) der allgemeinen Formel II



ist, mit R''' gleich Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen, Y gleich Acryloxy, Methacryloxy, Glycidylloxy, Allyl, Vinyl oder Epoxycyclohexyl und X gleich Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel II



und

Besonders bevorzugt ist, wenn die Komponente b) der allgemeinen Formel II 3-Glycidylloxypropyltrimethoxysilan und/oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan darstellt.

Silane der allgemeinen Formel III weisen sowohl hydrolysierbare Reste X auf als auch nicht-hydrolysierbare Reste R'' und haben die Funktion eines Netzwerkwandlers. Bevorzugt ist es, wenn die Komponente c) der allgemeinen Formel III die Formel



aufweist, mit R'' gleich Aryl und X gleich Hydroxy oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel III Cl_3SiCH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{ClSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{HOSi}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ und $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Ein besonders bevorzugter Netzwerkwandler ist $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formeln I, II und III sind entweder käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar wie in "Chemie und Technologie der Silicone" (W. Noll, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1968) beschrieben. Auf die Reinheit der eingesetzten Silane sollte geachtet werden, da Spuren an Elektrolyten, wie

z.B. an Cl^- , B^{3+} , Ca^{2+} - oder Ti^{4+} -Ionen die elektrischen Eigenschaften des Klebstoffes nachteilig verändern können. Die Silane der allgemeinen Formeln I, II und III können entweder als solche oder in vorkondensierter Form eingesetzt werden.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die Silane der allgemeinen Formeln I, II und III hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den DE-A1 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist. Die hydrolytische Kondensation kann z.B. dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Die Hydrolyse erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Bevorzugt ist es jedoch, wenn die hydrolytische Kondensation ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Die Wasserzugabe kann auf einmal oder in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

Wird ein Lösungsmittel eingesetzt, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn nach der Kondensation das Lösungsmittel entzogen wird, bis ein Harz resultiert.

Das nach der Kondensation und bei Einsatz eines Lösungsmittels nach dessen Entfernung resultierende Harz läßt sich durch Zugabe von Polymerisationsstartern, wie z.B. von Diethylendiamid oder von Hexahydrophthalsäureanhydrid, bei niedrigen Temperaturen durch Polymerisation härten. Werden keine Polymerisationsstarter zugegeben, so läßt sich das Harz bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei 180 °C härten.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die so erhaltenen Harze ganz ausgezeichnet als Klebstoffe zum Verbinden von anorganischen Substraten eignen. Wird das Harz zwischen zwei Substrate gegeben, so werden diese im Zuge der Polymerisation miteinander verklebt. Überraschenderweise wurden bei Verklebungen von Silicium-Substraten bzw. bei Substraten mit SiO_2 -Oberflächen Zugkräfte von mehr als 5 MPa gemessen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe weisen einen hohen Anteil an Silanol-Gruppen auf, welche überraschenderweise eine ausgezeichnete Anbindung an anorganische Substratmaterialien ermöglichen. Der erfindungsgemäße Klebstoff zeichnet sich gegenüber den Klebstoffen nach dem Stand der Technik durch eine enorm verbesserte Haftung auf anorganischen Substratmaterialien aus. Im Zuge der erfindungsgemäßen Verklebung werden die verklebten Substrate nicht nur besonders fest miteinander verbunden, sondern auch elektrisch isoliert. Überraschenderweise ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verklebungen keine aufwendige Mehrschichttechnologie erforderlich. Zur Herstellung der Verklebungen reicht es aus, wenn eines oder beide der zu verklebenden Substrate nach üblichen Methoden mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff versehen und leicht zusammengepreßt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verklebungen ist nur ein leichter Anpreßdruck erforderlich.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Zugabe von einem oder mehreren Platin- und/oder Palladium-Komplexen zum erfindungsgemäßen Klebstoff zu einem dessen bereits sehr gute Lagerstabilität weiter verbessert

und zum anderen zu einer weiteren Erhöhung der Anzahl der Silanol-Gruppen und damit zu einer noch besseren Haftung führt. Durch den Einsatz der Platin- und/oder Palladium-Komplexe werden die Silanol-Gruppen im erfindungsgemäßen Klebstoff stabilisiert. Verbesserungen der Lagerstabilität und der Haftung konnten bereits bei einem molaren Verhältnis Si-OH: Pt bzw. Pd von 1 : 10⁻⁶ erzielt werden.

Die Platin- bzw. Palladium-Verbindungen werden bevorzugt in Form von Solen zugegeben. Zu deren Herstellung werden z.B. Lösungen von Pt-IV-Verbindungen mit den folgenden Stoffen oder mit Mischungen derselben reduziert: Acetaldehyd, Propionaldehyd, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Gallussäure, Tannin oder Protocatechinsäure. Bevorzugt ist es, wenn die Konzentration der Pt-IV-Lösung mindestens 0.0001 n und die Konzentration des Reduktionsmittels mindestens 0.001 n beträgt. Analoges gilt für den Einsatz von Palladium-Verbindungen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit ist der erfindungsgemäße Klebstoff ganz vorzüglich zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen in der Mikroelektronik oder (Mikro)Mechanik geeignet. Desweiteren kann der erfindungsgemäße Klebstoff in der Optik eingesetzt werden, z.B. als Alternative für anodisches Bonden, für Verklebungen von Schutzgläsern auf Solarzellen oder für Verklebungen von Leiterplatten mit Substraten zur Wärmeabfuhr.

Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Klebstoffe und der erfindungsgemäßen Verklebungen näher erläutert.

Beispiel 1: Harz-Synthese

188.9 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 189.7 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 84.8 g Diphenylsilandiol und 16.7 g Tetraethoxysilan werden 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird innerhalb von 90 Minuten auf 70 °C erhitzt. Im Verlauf dieses Aufwärmprozesses klart der anfangs trübe Ansatz auf. Nun werden in einer Portion 26.1 g Wasser zugesetzt und bis zum nochmaligen Aufklaren des Ansatzes bei 70 °C gerührt. Daraufhin werden 26.1 g Platin-Lösung (0.0001 n H₂PtCl₆ + 0.001 n Hydrochinon in Wasser) zugesetzt. Nach erneutem Erreichen des Klarpunktes werden nochmals 26.1 g Platin-Lösung zugesetzt und die Mischung wird 90 Minuten gerührt. Nach einer Verweilzeit wird dem Ansatz das Lösungsmittel-Wasser-Gemisch im Vakuum entzogen. Das resultierende Harz kann für Verklebungen eingesetzt werden.

Beispiel 2: Verklebung

7.0 g des Harzes aus Beispiel 1 werden mit 1.08 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 0.054 g N-Benzyl dimethylamin versetzt und die Additive durch intensives Rühren im Harz gelöst. Die resultierende Mischung wird nach üblichen Methoden auf eines oder auf beide der zu verklebenden Substrate aufgetragen. Nach dem Zusammenfügen der Substrate, wobei nur ein leichter Anpreßdruck erforderlich ist, wird eine thermische Härtung innerhalb bei 180 °C durchgeführt. Die Aushärtzeit beträgt in diesem Fall mindestens 1 Stunde.

Patentansprüche

1. Elektrisch isolierender Klebstoff, erhältlich durch (hydrolytische) Kondensation von

a) 1 bis 10 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden bedeuten;

b) 20 bis 94 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der die Reste R'', R''' und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R'' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,

R''' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylarylen, Arylalkylen, Alkenylarylen oder Arylalkenylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,

X = Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff oder Alkyl;

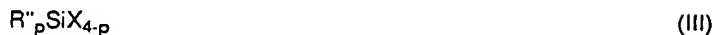
Y = ein Rest mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen,

m = 0, 1, 2 oder 3,

$n = 1, 2 \text{ oder } 3$, mit $m+n = 1, 2 \text{ oder } 3$,

und

c) 5 bis 30 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste R'' und X gleich oder verschieden sind und die oben genannte Bedeutung haben, mit $p = 1, 2$ oder 3 .

2. Klebstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil der Komponente a) der allgemeinen Formel I zwischen 2 und 6 mol-%, der Anteil der Komponente b) der allgemeinen Formel II zwischen 69 und 83 mol-% und der Anteil der Komponente c) der allgemeinen Formel III zwischen 15 und 25 mol-% liegt.

3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a) der allgemeinen Formel I $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ist.

4. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente b) der allgemeinen Formel II $R''' \text{YSiX}_3$ ist, mit R''' gleich Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen, Y gleich Acryloxy, Methacryloxy, Glycidylloxy, Allyl, Vinyl oder Epoxycyclohexyl und X gleich Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen.

5. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente b) der allgemeinen Formel II 3-Glycidylloxypropyltrimethoxysilan und/oder 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan ist.

6. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c) der allgemeinen Formel III $R''_2 \text{SiX}_2$ ist, mit R'' gleich Aryl und X gleich Hydroxy oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen.

7. Klebstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente c) der allgemeinen Formel III $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ist.

8. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch erhältlich**, daß die hydrolytische Kondensation ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

9. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch erhältlich**, daß die hydrolytische Kondensation in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird.

10. Klebstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß er einen oder mehrere Platin- und/oder Palladium-Komplexe enthält.

11. Klebstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flüchtigen Bestandteile entfernt sind.

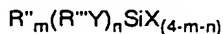
12. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch isolierenden Klebstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung von

a) 1 bis 10 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden bedeuten,

b) 20 bis 94 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der die Reste R'' , R''' und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- R'' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind;
 R''' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylarylen, Arylalkylen, Alkenylarylen oder Arylalkenylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind;
 X = Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff oder Alkyl;
 Y = ein Rest mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen;
 m = 0, 1, 2 oder 3;
 n = 1, 2 oder 3, mit m+n = 1, 2 oder 3.

und

c) 5 bis 30 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste R'' und X gleich oder verschieden sind und die oben genannte Bedeutung haben, mit p = 1, 2 oder 3,

und/oder von den genannten Verbindungen abgeleitete Vorkondensate gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines Katalysators durch Einwirken von Feuchtigkeit oder Wasser hydrolytisch kondensiert.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrolytische Kondensation ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrolytische Kondensation in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor und/oder während und/oder nach der hydrolytischen Kondensation einer oder mehrere Platin- und/oder Palladium-Komplexe zugesetzt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß Platin- und/oder Palladium-Lösungen mit Konzentrationen ≥ 0.0001 n zugesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß pro mol SiOH-Gruppen mindestens 10^{-6} mol Platin- und/oder Palladium-Verbindungen zugesetzt werden.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der hydrolytischen Kondensation die flüchtigen Bestandteile entfernt werden.
19. Verwendung des Klebstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen.

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 812 894 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:

10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(51) Int. Cl.⁶: C09J 183/04, C08G 77/22

(43) Veröffentlichungstag A2:

17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(21) Anmeldenummer: 97109169.9

(22) Anmeldetag: 06.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 13.06.1996 DE 19623501

(71) Anmelder:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)

(72) Erfinder:

- Popall, Michael, Dr. rer. nat.
97072 Würzburg (DE)
- Schulz, Jochen, Dr. rer. nat.
97209 Veitshöchheim (DE)
- Olsowski, Birke-E.
97209 Veitshöchheim (DE)

(54) **Elektrisch isolierender Klebstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen**

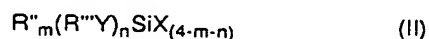
(57) Die Erfindung betrifft einen elektrisch isolierenden Klebstoff, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen. Der erfindungsgemäße Klebstoff ist **erhältlich durch** (hydrolytische) Kondensation von

a) 1 bis 10 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden bedeuten;

b) 20 bis 94 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel II,



in der die Reste R'', R''' und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R'' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,

R''' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylarylen, Arylalkylen, Alkenylarylen oder Arylalkenylen, wobei diese Reste gegebenenfalls durch Sauerstoff, Schwefel oder NH-Gruppen unterbrochen sind,

X = Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff oder Alkyl;

Y = ein Rest mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen,

m = 0, 1, 2 oder 3,

n = 1, 2 oder 3, mit m+n = 1, 2 oder 3,

und

c) 5 bis 30 mol-% einer oder mehrerer Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel III,



in der die Reste R'' und X gleich oder verschieden sind und die oben genannte Bedeutung haben, mit p = 1, 2 oder 3.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 9169

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 036 648 B (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 27.Juni 1984 * Ansprüche 1,2 *	1	C09J183/04 C08G77/22
X	EP 0 223 067 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) * Anspruch 1 *	1-19	
X	WO 93 25604 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; DU PONT (US); POPALL MICHAEL (DE); SCHUL) 23.Dezember 1993 * Ansprüche 1-16; Beispiel 1 *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09J C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 15.April 1998	Prüfer Hoffmann, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP: F, FM 1501 01: 02, 2004 (2)

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Platin- und/oder Palladium-Lösungen mit Konzentrationen ≥ 0.0001 n zugesetzt werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass pro mol SiOH-Gruppen mindestens 10^{-6} mol Platin-und/oder Palladium-Verbindungen zugesetzt werden.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach der hydrolytischen Kondensation die flüchtigen Bestandteile entfernt werden.
17. Verwendung des Klebstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von elektrisch isolierenden Verklebungen.

Claims

1. Electrically insulating adhesive, obtainable by (hydrolytic) condensation of

a) 1 to 10 mol% of one or more silicon compounds of the general formula I,



wherein the residues R are identical or different and mean halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand;
b) 20 to 94 mol% of one or more silicon compounds of the general formula II,



wherein the residues R^* , R'' and X are identical or different and have the following meaning:

$\text{R}^* =$ alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkenylaryl or arylalkenyl, these residues possibly being interrupted by oxygen, sulphur or NH-groups,

$\text{R}'' =$ alkylene, alkenylene, arylene, alkylarylene, arylalkylene, alkenylarylene or arylalkenylene, these residues possibly being interrupted by oxygen, sulphur or NH-groups,

X = halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or NR^*_2 , with $\text{R}^* =$ hydrogen or alkyl;

Y = a residue with one or more polymerisable groups,

m = 0, 1, 2 or 3,

n = 1, 2 or 3, with $m+n = 1, 2$ or 3,

and

c) 5 to 30 mol% of one or more silicon compounds of the general formula III,



wherein the residues R^* and X are identical or different and have the meaning mentioned above, with $p = 1, 2$ or 3, characterised in that it contains one or more platinum and/or palladium complexes.

2. Adhesive according to claim 1, characterised in that the proportion of component a) of the general formula I is between 2 and 6 mol%, the proportion of component b) of the general formula II is between 69 and 83 mol% and the proportion of component c) of the general formula III is between 15 and 25 mol%.
3. Adhesive according to claim 1 or 2, characterised in that the component a) of the general formula I is $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
4. Adhesive according to one or more of claims 1 to 3, characterised in that the component b) of the general formula II is $\text{R}''\text{YSiX}_3$, with R'' equal to alkylene with 1 to 4 C-atoms, Y equal to acryloxy, methacryloxy, glycidylloxy, allyl, vinyl or epoxycyclohexyl and X equal to alkoxy with 1 to 4 C-atoms.

This Page Blank (uspto)

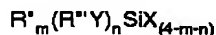
5. Adhesive according to one or more of claims 1 to 4, characterised in that the component b) of the general formula II is 3-glycidyloxypropyl-trimethoxysilane and/or 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane.
6. Adhesive according to one or more of claims 1 to 5, characterised in that the component c) of the general formula III is R''_2SiX_2 , with R'' equal to aryl and X equal to hydroxy or alkoxy with 1 to 4 carbon atoms.
7. Adhesive according to claim 6, characterised in that the component c) of the general formula III is $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$.
8. Adhesive according to one or more of claims 1 to 7, obtainable in that the hydrolytic condensation is carried out without the addition of a solvent.
9. Adhesive according to one or more of claims 1 to 8, obtainable in that the hydrolytic condensation is carried out in the presence of a catalyst.
10. Adhesive according to one or more of claims 1 to 9, characterised in that the volatile components are removed.
11. Method of manufacturing an electrically insulating adhesive according to one or more of claims 1 to 10, characterised in that a mixture of

a) 1 to 10 mol% of one or more silicon compounds of the general formula I,



wherein the residues R are identical or different and mean halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or a chelate ligand,

b) 20 to 94 mol% of one or more silicon compounds of the general formula II,



wherein the residues R' , R'' and X are identical or different and have the following meaning:

R' = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkenylaryl or arylalkenyl, these residues possibly being interrupted by oxygen, sulphur or NH-groups;

R'' = alkylarylene, alkylene, alkenylene, arylen, arylalkylene, alkenylarylene or arylalkenylene, these residues possibly being interrupted by oxygen, sulphur or NH-groups;

X = halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy or NR'_2 , with R' = hydrogen or alkyl;

Y = a residue with one or more polymerisable groups;

m = 0, 1, 2 or 3;

n = 1, 2 or 3, with $m+n = 1, 2$ or 3,

and

c) 5 to 30 mol% of one or more silicon compounds of the general formula III,



wherein the residues R' and X are identical or different and have the meaning mentioned above, with $p = 1, 2$ or 3,

and/or precondensates derived from the above-mentioned compounds are hydrolytically condensed through the action of humidity or water, possibly in the presence of a solvent and/or a catalyst, and in that before and/or during and/or after the hydrolytic condensation one or more platinum and/or palladium complexes are added.

12. Method according to claim 11, characterised in that the hydrolytic condensation is carried out without the addition of a solvent.

This Page Blank (uspto)

13. Method according to claim 11 or 12, characterised in that the hydrolytic condensation is carried out in the presence of a catalyst.

14. Method according to one or more of claims 11 to 13, characterised in that platinum and/or palladium solutions with concentrations ≥ 0.0001 n are added.

15. Method according to one or more of claims 11 to 14, characterised in that per mol SiOH groups at least 10^{-6} mol platinum and/or palladium compounds are added.

16. Method according to one or more of claims 11 to 15, characterised in that the volatile constituents are removed after the hydrolytic condensation.

17. Use of the adhesive according to one or more of claims 1 to 10 for manufacturing electrically insulating bonds.

Revendications

1. Adhésif électriquement isolant, que l'on peut obtenir par condensation (hydrolytique) de

a) 1 à 10 % molaire d'un ou plusieurs composés de silicium de formule générale I,



dans laquelle les radicaux R sont identiques ou différents et représentent un halogène, un hydroxy, un alcoxy, un acyloxy, ou un coordina de chélates ;

b) de 20 à 94 % molaire d'un ou plusieurs composés de silicium de formule générale (II)



dans laquelle les radicaux R'', R' et X sont identiques ou différents et ont la signification suivante :

R'' = alkyle, alcényle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alcénylaryle ou arylalcényle, ces radicaux pouvant le cas échéant être interrompus par un oxygène, un soufre ou des groupes NH,

R''' = alkylène, alcénylène, arylène, alkylarylène, arylal-kylène, alcénylarylène ou arylalcénylène, ces radicaux étant le cas échéant interrompus par un oxygène, un soufre ou des groupes NH,

X = halogène, hydroxy, alcoxy, acyloxy ou NR'_2 , avec R' = hydrogène ou alkyle ;

y = un radical ayant un ou plusieurs groupes polymérisables,

m = 0, 1, 2 ou 3,

n = 1, 2 ou 3, avec $n+m = 1, 2$ ou 3,

et

c) de 5 à 30 % molaire de composé de silicium de formule générale III,



dans laquelle les radicaux R' et X sont identiques ou différents et ont la signification indiquée ci-dessus avec $p = 1, 2$ ou 3,

caractérisé en ce qu'

il contient un ou plusieurs complexes de platine et/ou de palladium.

2. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé en ce que

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)
